

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06321836 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 11 . 94**

(51) Int. Cl. **C07C 39/17**
C07C 37/84

(21) Application number: **05113232**

(22) Date of filing: **14 . 05 . 93**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP NIPPON
STEEL CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KAWASATO HIRONOBU
TERAMOTO TAKEO**

(54) METHOD FOR PURIFYING
9,9-BIS(4-HYDROXYPHENYL)FLUORENE

(57) Abstract:

PURPOSE: To purify crude
9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene so as to give $\cong 99.8\%$
purity and $\cong 80\%$ recovery ratio.

CONSTITUTION: This purification method is carried out by
completely dissolving crude

9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene in acetates at ambient
temperature and adding an aliphatic hydrocarbon-based
solvent such as hexane thereto to deposit the crystal.
The deposited crystal is filtered, and then, this
operation is repeated, as necessary, and finally dried
at 100-150°C to provide the objective product. Since
purification of crude 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene
can readily be achieved with high recovery ratio, the
purification method is industrially extremely advantageous.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-321836

(43) 公開日 平成6年(1994)11月22日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 7 C 39/17
37/84

識別記号

庁内整理番号

8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-113232

(22) 出願日 平成5年(1993)5月14日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72) 発明者 川里 浩信

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72) 発明者 寺本 武郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製方法

(57) 【要約】

【目的】 粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを80%以上の回収率で純度99.8%以上に精製する。

【構成】 粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを室温で酢酸エステル類に完全に溶解させ、そこにヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤を添加して結晶を析出させる精製方法である。析出した結晶については、濾別した後、必要により上記操作を繰り返し、最終的には100~150℃で乾燥させて製品とする。

【効果】 従来の方法に比べて簡易な手段により、粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製を容易にかつ高回収率で行うことができ、工業的に極めて有利である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを酢酸エステル類に溶解させた後、これに脂肪族炭化水素系溶剤を添加して9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの結晶を析出させることを特徴とする9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性ポリエステル等の原料として有用な9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フェノールとフルオレンを反応させて9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを合成する方法として、金属塩化物-塩化水素を触媒として使用する方法が知られている〔例えば、P. Morgan, Macromolecules, 3, 536(1970); 米国特許第4,467,122号明細書〕。他に、チェンらは、金属塩化物に代えてメルカプトプロピオン酸-塩化水素を触媒として用い、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを合成したことを報告している〔J. Appl. Polym. Sci., 27(9), 3289(1982)〕。

【0003】 また、特開平3-28222号公報には、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを用いたポリエステル合成において、純度99.8%以上のポリマーを使用しなければ、充分な破断点伸びを示すポリエステルが得られないことが記載されている。

【0004】 ところで、種々の方法によって得られた9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製方法として、粗原料をメタノールに溶解させた後、水を添加し析出させる方法(米国特許第4,049,721号明細書)や、アセトン等と錯体を形成させ精製させる方法(特開昭62-52,324号公報)が知られている。前者は、脱色が主目的であってその純度については不明なうえ、回収率も60%程度である。また、後者は、本発明者ら追試によれば後述の比較例1に示すように、その操作だけでは純度が99.8%以上にならないうえ、回収率も69.1%であり、従って純度を99.8%以上にするためには更にもう一段階以上別の溶媒で再結晶化することが必要になり、そのために回収率が50%未満になっ

* てしまう。

【0005】 また、前記特開平3-28222号公報には、ジクロロエタンを用いた再結晶による精製法の記載があるが、本発明者らが追試したところ、純度99.8%以上にまで精製するとその時の回収率は比較例2に示すように75.6%になって不十分であるほか、ジクロロエタンはハロゲン系の溶媒であるために分解して有害物質に変化し、地球環境汚染の点においても非常に問題である。また、工業化する場合においても、再結晶であるためにジクロロエタンの沸点まで加温する必要があり、操作が煩雑であるほか、パッキン等に特殊なものを使用しなければならないという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、目的物として純度99.8%以上の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを得るため、公知の方法で合成して得られた粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを簡単な方法でしかも高い回収率で精製する方法について鋭意検討した結果、本発明を完成した。従って、本発明の目的は、これまで知られていた方法により9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを合成し、その精製過程を改善し、簡易な操作で収率と回収率の向上を図り、高純度の目的物質である9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを得ることにある。

【0007】

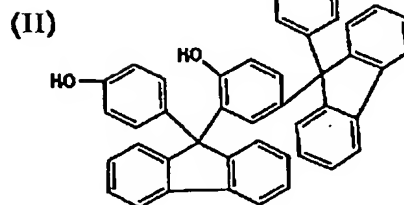
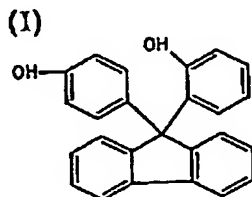
【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを酢酸エステル類に溶解させた後、これに脂肪族炭化水素系溶剤を添加して9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの結晶を析出させる9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製方法である。

【0008】 本発明は、公知の方法により合成して得られた反応生成物である粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを原料とし、反応後にこの反応生成物に含まれる副生成物の9, 9-ビス(2, 4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(式I)や1つのフェノール環を共用する2量体(式II)

【0009】

40 【化1】

*



を除くために、原料の粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを酢酸エステル類に一旦溶解させ、更にヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤を添加して結晶を析出させるものであり、この方法を繰り返すことにより、容易に純度99. 8%以上の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを回収率80%以上で得ることができる。

【0010】本発明を実施するには、先ず、例えば触媒として塩化水素及びメルカプトプロピオン酸を用い、フルオレンとフェノールにより9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを合成する。次いで、この反応により得られた反応混合物の中には、目的物の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのほか、未反応のフェノールや、触媒の塩化水素及びメルカプトプロピオン酸等が存在しているので、最初に減圧蒸留やトルエン等の溶剤を用いて、未反応のフェノールや触媒のβ-メルカプトプロピオン酸を除去する。

【0011】このようにして得られた反応生成物中には、この段階で上記式Iや式IIの副生成物等の不純物が3~5%の割合で含まれるため、引続き以下のようにして精製する。先ず、反応生成物を室温下で酢酸エステル類に完全に溶解させ、この溶液を攪拌機で攪拌しながら、そこにヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤を徐々に滴下し、結晶を析出させる。

【0012】ここで、溶剤として酢酸エステル類を用いる理由は、目的物の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンや上記式Iや式IIの副生成物に対する溶解度が高く、溶剤が少量でも比較的大量の粗原料を溶解でき、回収率が高くなる上、工業化において釜効率に優れているからである。このような酢酸エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等やこれらの混合溶剤を使用することができ、好ましくは酢酸エチルである。また、使用する脂肪族炭化水素系溶剤としては、石油エーテル、ヘキサンヘプタン、石油ベンジン等やこれらの混合溶剤を挙げることができる。

【0013】脂肪族炭化水素系溶剤を滴下完了後、更に必要により30~120分間程度攪拌を継続し、完全に結晶を析出させる。析出した結晶を濾別した後、必要により再び酢酸エステル類に溶解し、再度上記操作を繰り返す。この操作を適宜回数繰り返すことにより、目的とする高純度の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを得ることができる。

【0014】最終的には濾別した後、100~150℃で乾燥させて製品とする。この精製工程において、その純度の分析は、好ましくは液体クロマトグラフィーにより行うのがよい。

【0015】

【作用】本発明の方法は、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤に対する目的物の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと副生成物である9, 9-ビス

(2, 4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(式I)や1つのフェノール環を共用する2量体(式II)等との間の溶解度の差を利用したものである。目的物の9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンに出発原料や式Iや式IIの副生成物が混在していると、最終製品であるポリマーの重合度低下や、ワニスへの着色の原因となるが、本発明方法により95~97%程度の純度である粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを容易に純度99. 8%以上の純度に精製でき、しかも、その時の回収率をこれまでの60%程度から80%以上に改善できる。

【0016】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の内容をより詳細に説明する。

【0017】実施例1

原料として純度96. 4%の粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン20gを使用し、これを室温で30分かけて酢酸エチル40g中に完全に溶解した。次いで、このようにして得られた溶液中に30分かけてヘキサン100mlを添加し、結晶を析出させた。このヘキサン滴下終了後、更に1時間攪拌を継続した。

【0018】攪拌終了後、析出した結晶を濾別し、得られた結晶を再び40gの酢酸エチル中に溶解した。この溶液を室温で30分間攪拌した後、溶液中にヘキサン100mlを滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌を継続した。析出した結晶を濾別した後、120℃で乾燥し、得られた結晶品の純度を液体クロマトグラフィー(カラム:Nucleosol 50-5、移動層:ヘキサン13/酢酸エチル3/メタノール1)で測定した。結果は結晶の純度: 99. 82%及び回収率: 83. 3%であった。

【0019】実施例2

原料として純度96. 4%の粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン20gを使用し、室温で30分かけて酢酸ブチル40g中に完全に溶解した。次いで、このようにして得られた溶液中に30分かけて石油エーテル100mlを添加し、結晶を析出させた。この石油エーテル滴下終了後、更に1時間攪拌を継続した。

【0020】析出した結晶を濾別した後、得られた結晶を再び40gの酢酸エチル中に溶解した。この溶液を30分攪拌した後、ヘキサン100mlを滴下し、滴下終了後更に1時間攪拌を継続した。析出した結晶を濾別した後、120℃で乾燥し、実施例1と同様に得られた結晶品の純度を液体クロマトグラフィーで測定した。結果は、結晶の純度: 99. 81%及び回収率: 80. 5%であった。

【0021】比較例1

原料として純度96. 4%の粗9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン20gを使用し、これをアセトン40gに加熱溶解させた。その後、室温で放置し、析出した結晶を濾別し、得られた結晶を100℃で

乾燥させ、実施例1と同様に液体クロマトグラフィーでその純度を測定した。結果は、結晶の純度：98.82%及び回収率：69.1%であった。

【0022】比較例2

原料として純度96.4%の粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン20gを使用し、これをジクロロエタン70gに加熱溶解させた。30分間加熱還流した後、室温で放置し、析出した結晶を遠別した。得られた結晶を150℃で乾燥させ、実施例1と同様に液体クロマトグラフィーでその純度を測定した。結果は、結晶の純度：99.81%及び回収率：75.6%であった。

【0023】比較例3

原料として純度96.4%の粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン20gを使用し、一般の再結晶法のように、酢酸エチルとヘキサン1:2の混合溶液340mlに加熱下に溶解させた。その後、30分間加熱還流した後、室温で放置し、析出した結晶を遠別し

た。得られた結晶を150℃で乾燥させ、実施例1と同様に液体クロマトグラフィーでその純度を測定した。結果は、結晶の純度：99.80%及び回収率：33.6%であった。

【0024】

【発明の効果】本発明方法によれば、従来の方法に比べて簡易な手段により、粗9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの精製を容易にかつ高回収率で行うことができ、工業的に極めて有利である。本発明の方法で精製された9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンは、その純度が極めて高いので、耐熱性を要求される高分子用のモノマーあるいは中間体として広範に用いることができ、特にポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ヒドロシアクリレート等の原料として有用である。従って、本発明の方法によれば、このように有用な原料を高純度で安価にかつ安定して供給できることになり、産業上極めて有意義である。